

DT05 Rec'd PCT/PTO 31 JAN 2005

DOCKET NO.: 264852US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Heinz SCHICHT et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/02451

INTERNATIONAL FILING DATE: August 1, 2003

FOR: PRESTRESSABLE LAYER SYSTEM FOR PARTITION GLASS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 35 154.6	01 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/02451. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PCT/FR 03 / 02 4 5 1**

**29 OCT. 2003**



XX4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

REC'D 21 NOV 2003	
WIPO	PCT

**Aktenzeichen:** 102 35 154.6

**Anmeldetag:** 01. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH,  
Aachen/DE

**Bezeichnung:** Vorspannbares Schichtsystem für Glasscheiben

**IPC:** C 03 C, C 23 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 09. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag



*Scholz*

Scholz

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)**

**BEST AVAILABLE COPY**

Saint-Gobain Glass  
Deutschland GmbH  
Aachen

Dr. Bi  
31.07.2002

5

---

## Vorspannbares Schichtsystem für Glasscheiben

---

Die Erfindung betrifft ein thermisch hoch belastbares Low-E-  
10 Schichtsystem für Glasscheiben, mit Silber als Funktionsschicht,  
einer oberhalb der Silberschicht angeordneten Opfermetall-  
schicht, dielektrischen Entspiegelungsschichten und einer oxidi-  
schen, nitridischen oder oxinitridischen Deckschicht.

Low-E-Schichtsysteme müssen thermisch hoch belastbar sein, wenn  
beschichtete Glasscheiben einem Biege- und/oder Vorspannprozess  
unterworfen werden. Zwar sind thermisch stabile Schichten nicht  
erforderlich, wenn die Glasscheiben erst nach dem Biegen und  
Vorspannen beschichtet werden, doch hat das den Nachteil, dass  
20 sich dann Beschichtungsfehler nicht immer vermeiden lassen.  
Diese sind darauf zurückzuführen, dass der Wärmebehandlungspro-  
zess oft zu lokalen Veränderungen der Glasoberfläche führt, die  
nach der Beschichtung sichtbar werden. Insbesondere hat aber  
eine dem Wärmebehandlungsprozess vorausgehende Beschichtung den  
wirtschaftlichen Vorteil, dass der Beschichtungsprozess vereinfacht  
wird, weil große Glasscheiben auf industriellen Großanlagen  
beschichtet werden können. Aus den beschichteten großen  
Glasscheiben werden dann die gewünschten Formate herausgeschnitten  
und auf herkömmliche Weise gebogen und/oder vorgespannt.

30

Thermisch hoch belastbare Schichtsysteme sind in verschiedenen  
Ausführungen bekannt. Bei einer ersten Gruppe von thermisch hoch  
belastbaren Schichtsystemen bestehen die Entspiegelungsschichten  
jeweils aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die von der Funktionsschicht aus Silber durch  
35 dünne Opfermetallschichten aus CrNi getrennt sind. Schichtsys-  
teme mit diesem Aufbau sind beispielsweise in den Dokumenten EP  
0567735 B1, EP 0717014 B1, EP 0771766 B1, EP 0646551 B1 und EP

0796825 A2 beschrieben. Auch das in der EP 0883585 B1 beschriebene Schichtsystem gehört in diese Gruppe, wobei jedoch in diesem Fall die Opfermetallschicht aus Si besteht. Derartige Schichtsysteme sind zwar thermisch sehr stabil, sind aber wegen  
5 der bekannten Probleme beim Sputtern von Nitriden in der Herstellung sehr aufwendig. Außerdem ist das Sputtern verhältnismäßig dicker  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten wegen mechanischer Spannungen in den Schichten nicht unproblematisch.

10 Zur zweiten Gruppe thermisch hoch belastbarer Schichtsysteme gehören solche, die neben nitridischen Schichten wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder AlN insbesondere im Deckschichtenbereich auch oxidische Schichten aufweisen. Beispielsweise beschreibt die DE 19640800 C2 ein Schichtsystem, bei dem zwischen der metallischen Blockerschicht  
15 und der oxidischen oder nitridischen Deckschicht eine Zwischenschicht aus einem Nitrid oder Oxinitrid aus dem Metall der Opfermetallschicht angeordnet ist. Ein anderes aus der DE 10105199 C1 bekanntes Schichtsystem dieser Art zeichnet sich dadurch aus, dass zwischen der Silberschicht und der Opfermetall-  
20 schicht eine Schicht aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder AlN angeordnet ist. Bei dem aus der EP 0834483 B1 bekannten Schichtsystem ist zwischen einer Opfermetallschicht aus Ti und der Deckschicht eine mindestens 5 µm dicke Zwischenschicht aus  $\text{TiO}_2$ , und auf dieser Zwischenschicht eine Deckschicht eines Oxids, Nitrids oder Oxinitrids  
25 von Bi, Sn, Zn oder einem Gemisch aus diesen Metallen angeordnet. Sowohl Zwischenschichten aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder AlN als auch dicke Schichten aus  $\text{TiO}_2$  sind aufwendig in der Herstellung. Außerdem stellen dicke hochbrechende Schichten aus  $\text{TiO}_2$  hohe Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke, und bereits geringe  
30 Abweichungen in der Schichtdicke können nach dem Vorspannprozess zu Farbfehlern führen.

Bei einer dritten Gruppe von thermisch hoch belastbaren Schichtsystemen bestehen die einzelnen Schichten mit Ausnahme

der Funktionsschicht und der Opfermetallschicht aus rein oxidischen Schichten. Da sich oxidische Schichten meist problemlos sputtern lassen, sind derartige Schichtsysteme wirtschaftlicher herzustellen. Die Opfermetallschicht hat jedoch  
5 in diesen Fällen eine verhältnismäßig große Dicke. Ein Schichtsystem dieser Art ist z.b. in der DE 19852358 C1 beschrieben. Das Opfermetall besteht in diesem Fall aus einer Aluminiumlegierung mit einem oder mehreren der Elemente Mg, Mn, Cu, Zn und Si als Legierungsbestandteil.

10

In der EP 0233003 B1 ist ebenfalls ein rein oxidisches Schichtsystem für Glasscheiben beschrieben, das sich für einen Biege- und/oder Vorspannprozess eignen soll. Bei diesem bekannten Schichtsystem ist über der Silberschicht eine Schicht  
15 aus Al, Ti, Zn oder Ta von 4 bis 15 nm Dicke angeordnet. Vorzugsweise ist eine Schicht aus Al, Ti, Zn oder Ta auch unter der Silberschicht angeordnet.

Auch in der DE 3941027 C2 ist ein oxidisches Schichtsystem beschrieben, das sich zum Biegen und/oder Vorspannen eignen soll. Bei diesem bekannten Schichtsystem ist unterhalb der Silberschicht eine ZnO-Schicht von nicht mehr als 15 nm Dicke  
angeordnet, und der Überzug für die Silberschicht ist ein Oxid eines Opfermetalls aus der Gruppe Titan, Aluminium, rostfreier  
25 Stahl, Wismut, Zinn oder Gemischen von diesen Oxiden, die durch Abscheidung des Opfermetalls und durch seine Überführung ins Oxid gebildet ist.

Alle bekannten Schichtsysteme ändern nach der für das Biegen  
30 und/oder das Vorspannen der Glasscheiben erforderlichen Wärmebehandlung mehr oder weniger deutlich sichtbar ihre Reflexionsfarbe. Außerdem weisen sie in der Regel eine infolge der Wärmebehandlung erhöhte Emissivität und einen erhöhten Streulichtanteil auf. Wärmebehandelte beschichtete Glasscheiben, die in ein

und derselben Fassade neben nicht wärmebehandelten Glasscheiben mit dem gleichen Schichtsystem eingebaut sind, sind aufgrund der veränderten Reflexionsfarbe mit dem Auge als solche zu erkennen. Es ist deshalb für diesen Zweck ein anderes vorspannbares Schichtsystem erforderlich, dessen Eigenschaften mit denen eines nicht wärmebehandelten Schichtsystems vergleichbar sind.

Die gleichzeitige Erfüllung der drei wichtigen Bedingungen, nämlich Einhaltung einer eng definierten Reflexionsfarbe sowie möglichst keine oder nur geringe Erhöhung des Streulichtanteils und der Emissivität durch den Wärmebehandlungsprozess, sind um so schwieriger zu erreichen, je höher die Anforderungen an die Farbneutralität des Schichtsystems sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein weitgehend farbneutrales Schichtsystem mit im wesentlichen oxidischen Entspiegelungsschichten zu entwickeln, das nach einem thermischen Behandlungsprozess, wie er zum Biegen und/oder zum Vorspannen der Glasscheiben erforderlich ist, in der Reflexion im wesentlichen die gleichen Farbparameter wie ein vorgegebenes nicht wärmebehandeltes oxidisches Schichtsystem aufweist, und bei dem durch die Wärmebehandlung der Streulichtanteil und die Emissivität möglichst wenig erhöht werden. Gleichzeitig soll das Schichtsystem eine hohe Härte und eine hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass die Opfermetallschicht aus Ti oder einer Legierung aus Ti und Zn und/oder Al besteht und chemisch gebundenen Wasserstoff enthält, dass sich an die Opfermetallschicht eine Schicht aus gegebenenfalls mit Al und/oder In dotiertem ZnO anschließt, und dass die Deckschicht aus einer Titanverbindung besteht.

Schichtsysteme mit dem erfindungsgemäßen Aufbau sind auf verhältnismäßig wirtschaftliche Weise herstellbar und weisen eine hohe Härte und hohe chemische Beständigkeit auf. Insbesondere aber zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie bei einem Wärmebehandlungsprozess auch bei hohen Temperaturen ihren Farbeindruck gut reproduzierbar gezielt verändern und nur eine sehr geringe Erhöhung des Streulichtanteils und niedrige Emissivität aufweisen.

10 Eine besondere Rolle spielt dabei offenbar die Zusammensetzung der Schicht des Opfermetalls, die in einer Ar/H<sub>2</sub>-Arbeitsgasatmosphäre gesputtert wird. Da metallisches Ti die Eigenschaft hat, Wasserstoff zu binden, wird die Schutzwirkung der Opfermetallschicht gegenüber der Silberschicht durch ein reduzierendes „Wasserstoff-Polster“ zusätzlich erhöht. Der Wasserstoff in der Opfermetallschicht ist mit geeigneten analytischen Methoden nachweisbar.

Als besonders geeignete Legierung für die Opfermetallschicht 20 haben sich beispielsweise Titanlegierungen mit 50 bis 80 Gew.-% Ti und 20 bis 50 Gew.-% Al erwiesen.

Auch die Anordnung der ggf. mit Al oder In dotierten ZnO-Schicht unmittelbar auf der Opfermetallschicht trägt zu dem 25 gewünschten Ergebnis wesentlich bei. Dabei kann diese ZnO-Schicht so dick sein, dass sie als solche bereits die Entspiegelungsschicht darstellt, so dass unmittelbar auf diese ZnO-Schicht die Deckschicht folgt. Es ist jedoch auch möglich, nur eine relativ dünne ZnO-Schicht vorzusehen, die dann als Teilschicht der Entspiegelungsschicht wirkt, während die sich 30 daran anschließende Teilschicht der Entspiegelungsschicht beispielsweise aus SnO<sub>2</sub> besteht. In diesem Fall ist es jedoch erforderlich, dass die Dicke der ZnO-Schicht wenigstens 3 nm beträgt.

Bei der Deckschicht des Schichtsystems handelt es sich vorzugsweise um ein Mischoxid mit Spinellstruktur, jedoch sind auch binäre Legierungen des Typs Ti/Al geeignet. Insbesondere  
5 eignen sich für die Deckschicht die folgenden Verbindungen:  $\text{ZnO:Al/TiO}_2$ ,  $\text{ZnO:Al/Ti}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{O}_r$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_r$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{Ti}$  oder  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$ . Soweit es sich hierbei um Titanlegierungen handelt, stellen diese den Zustand der Deckschicht vor dem Wärmebehandlungsprozess dar, in dessen Verlauf  
10 sie dann in die oxidische Form überführt werden.

Bevorzugte Zusammensetzungen der Opfermetallschicht und der übrigen Schichten des Schichtsystems sowie die bevorzugten Dickenbereiche der einzelnen Schichten ergeben sich aus den Unteransprüchen.  
15

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, das einem Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik gegenüber gestellt wird. Dabei werden zur Bewertung der Schichteigenschaften an den beschichteten Glasscheiben die folgenden Messungen und Tests durchgeführt:  
20

- A. Messung der Transmission T einer beschichteten Glasscheibe  
25 bei 550 nm;
- B. Messung der Farbparameter in der Reflexion im Lab-System (DIN 5033), wobei als Farbreferenz ein ISO-Null-Muster verwendet wird. Zu den Farbparametern dieses Referenzmusters müssen festgelegte Toleranzwerte  $\Delta$  eingehalten werden, die bei dem  
30 hier behandelten Schichtsystem im vorgespannten Zustand wie folgt festgelegt wurden:



$$\Delta L = \pm 3,0; \quad \Delta a = \pm 1,4; \quad \Delta b = - 3,5 \text{ bis } + 1,0$$

C. Messung des elektrischen Flächenwiderstandes mit den Geräten  
FPP 5000 Veeco Instr. und dem Handmeßgerät SQO HM-1;

D. Messung der Emissivität E mit Gerät Sten Löfving MK2;

5 E. Schwitzwassertest nach DIN 50017 mit visueller Beurteilung;

F. Messung der elektrochemischen Beständigkeit (EMK-Test); dieser Test ist beschrieben in Z. Silikattechnik 32 (1981) S. 216. Der Test erlaubt eine Aussage über die Passivierungsqualität der Deckschicht oberhalb der Silberschicht sowie über das  
10 Korrosionsverhalten der Ag-Schicht;

G. Erichsen-Waschtest nach ASTM 2486, visuelle Beurteilung;

H. Messung der Ritzhärte; hierbei wird eine gewichtsbelastete Nadel mit definierter Geschwindigkeit über die Schicht gezogen. Das Gewicht in g, bei dem Ritzspuren sichtbar werden,  
15 dient als Maß für die Ritzhärte;

I. Messung des Streulichtes in % mit dem Streulichtmessgerät der Firma Gardner.

## 20 Vergleichsbeispiel

Auf einer industriellen Durchlauf-Beschichtungsanlage wird folgendes Schichtsystem nach dem Stand der Technik (DE 3941027) mit Hilfe des Verfahrens der magnetfeldunterstützten  
25 reaktiven Katodenzerstäubung auf Floatglasscheiben aufgebracht, wobei die Dicke der einzelnen Schichten jeweils in nm angegeben ist:

Glas/3TiO<sub>2</sub>/22SnO<sub>2</sub>/13ZnO:Al/12Ag/5TiAl/20SnO<sub>2</sub>/10TiO<sub>2</sub>

30

Die ZnO:Al-Schicht wird reaktiv aus einem metallischen ZnAl-Target mit 2 Gew.-% Al gesputtert. Die Opfermetallschicht wird aus einem metallischen Target gesputtert, das 64 Gew.-% Ti und

36 Gew.-% Al enthält. Die Deckschicht wird reaktiv aus einem metallischen Titan-Target gesputtert.

Die Durchführung der oben genannten Tests an mehreren Proben  
5 vor der Wärmebehandlung ergab im Mittel folgende Werte:

	A. Transmission	$T_{550} = 76 - 77 \%$
	B. Farbparameter	$\Delta L -0,2$ $\Delta a 4,47$ $\Delta b -5,31$
10	C. Flächenwiderstand	$R = 6,8 - 6,9 \Omega$
	D. Emissivität	$E = 7,8$
	E. Schwitzwassertest	rote Flecken
	F. EMK-Test	140 mV
15	G. Waschtest	350 Hübe beginnende Schichtablösung
	H. Ritzhärte	60 - 210 g
	I. Streulicht	0,17 %

20 Mehrere 60 x 80 cm große Proben des beschichteten Glases wurden auf 680-700 °C erhitzt und durch schroffes Abkühlen vorgespannt. An den vorgespannten Gläsern wurden die nachfolgend  
aufgeführten Tests bzw. Messungen durchgeführt. Der Schwitz-  
wassertest, der EMK-Test, der Waschtest und der Ritzhärte-Test  
25 wurden nicht durchgeführt, da sich diese Werte erfahrungsgemäß durch den Wärmebehandlungsprozess nicht verschlechtern. Die durchgeführten Tests führten zu folgenden Ergebnissen:

	A. Transmission	$T_{550} = 88,5 \%$
30	B. Farbparameter	$\Delta L 1,3$ $\Delta a 1,56$ $\Delta b -3,95$
	C. Flächenwiderstand	$R = 4,0 - 4,6 \Omega$
	D. Emissivität	$E = 5,8 - 6,8 \%$
35	I. Streulicht	0,35 %

Die Erhöhung des Streulichtanteils durch die Wärmebehandlung von 0,17 % auf 0,35 % ist noch tolerierbar. Eine Emissivität von 5,8 - 6,8 % ist jedoch zu hoch, um Isolierglasscheiben mit einem k-Wert von 1,1 W/m<sup>2</sup>K herzustellen. Auch die Farbparameter liegen nach dem Vorspannen außerhalb der Toleranzgrenzen. Visuell erscheinen die Glasscheiben in der Reflexion rötlich-blau. Auch durch umfangreiche Variationen der Dicken der einzelnen Schichten gelang es nicht, eine farbneutralere Reflexionsfarbe mit den Zielfarbwerten zu erreichen.

10

### Ausführungsbeispiel

Auf derselben Beschichtungsanlage wie beim Vergleichsbeispiel wurde folgendes erfindungsgemäße Schichtsystem hergestellt, wobei sowohl für die Abscheidung der Opfermetallschicht als auch für die Abscheidung der Deckschicht jeweils ein metallisches Target einer Legierung aus 64 Gew.-% Ti und 36 Gew.-% Al verwendet wurde:

Glas/25SnO<sub>2</sub>/9ZnO:Al/11,5Ag/2TiAl(TiH<sub>x</sub>)/5ZnO:Al/33SnO<sub>2</sub>/3Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub>N<sub>r</sub>

20

Die Abscheidung der Opfermetallschicht erfolgte in einem Ar/H<sub>2</sub>-Arbeitsgasgemisch (90/10 Vol.-%), und die Abscheidung der oxinitridischen Deckschicht in einem Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Arbeitsgasgemisch.

Die Messungen und Tests an den beschichteten Glasscheiben vor der Wärmebehandlung ergaben folgende Werte:

A. Transmission	T <sub>550</sub> = 78,3 %
B. Farbparameter	ΔL -0,9 Δa 2,80 Δb -3,8
C. Flächenwiderstand	R = 5,7 Ω
D. Emissivität	E = 6,6 - 6,7 %
E. Schwitzwassertest	ohne Fehler
F. EMK-Test	-64 mV

30

35

G. Waschtest	nach 1000 Hüben keine Kratzer
H. Ritzhärte	150 - 260 g
I. Streulicht	0,18 %

5 Nach dem Vorspannen wurden an mehreren Proben die gleichen Messungen und Tests durchgeführt wie bei den vorgespannten Glasscheiben des Vergleichsbeispiels. Die Tests erbrachten folgende Ergebnisse:

10	A. Transmission	$T_{550} = 88,3 \%$
	B. Farbparameter	$\Delta L \quad 1,0$ $\Delta a \quad 1,2$ $\Delta b \quad -2,4$
	C. Flächenwiderstand	$R = 3,6 - 4,0 \Omega$
15	D. Emissivität	$E = 4,8 - 5,0 \%$
	I. Streulicht	0,27 %

Die ermittelten Werte lassen sowohl bei der nicht wärmebehandelten Schicht als auch bei der wärmebehandelten Schicht deutliche Verbesserungen erkennen. Insbesondere erfüllt die wärmebehandelte Schicht die vorgegebenen Farbparameter. Die Reflexionsfarbe ist deutlich farbneutraler als bei dem Vergleichsbeispiel. Der funktionale Zusammenhang zwischen Flächenwiderstand und Emissivität entspricht besser der physikalischen Abhängigkeit und erlaubt die Herstellung von

Isolierglasscheiben mit einem k-Wert von  $1,1 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Der Streulichtanteil ist durch die Wärmebehandlung deutlich weniger gestiegen als bei Vergleichsbeispiel. Das deutet darauf hin, dass die Ag-Schicht nur geringfügig destrukturiert ist. Auch die Ergebnisse der übrigen Tests, wie Schwitzwassertest, EMK-Test, Waschtest und Ritzhärte, die an den nicht wärmebehandelten Proben durchgeführt wurden, sind überdurchschnittlich gut. Das Schichtsystem lässt sich auf einer industriellen Beschichtungsanlage stabil und reproduzierbar herstellen.

Saint-Gobain Glass  
Deutschland GmbH  
Aachen

Dr. Bi  
31.07.2002

5

Patentansprüche

1. Thermisch hoch belastbares Low-E-Schichtsystem für Glas-  
scheiben, mit Silber als Funktionsschicht, einer oberhalb  
10 der Silberschicht angeordneten Opfermetallschicht,  
dielektrischen Entspiegelungsschichten und einer oxidischen,  
nitridischen oder oxinitridischen Deckschicht, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die Opfermetallschicht aus Ti oder einer  
Legierung aus Ti und Zn und/oder Al besteht und chemisch ge-  
bundenen Wasserstoff enthält, dass sich an die Opfermetall-  
schicht eine Schicht aus gegebenenfalls mit Al und/oder In  
dotiertem ZnO anschließt, und dass die Deckschicht aus einer  
Titanverbindung besteht.
- 20 2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
die Opfermetallschicht aus einer TiAl-Legierung mit 20 bis 50  
Gew.-% Al besteht.
3. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Opfermetallschicht eine Dicke von 1 bis 5 nm auf-  
weist.
4. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die Schicht aus ZnO 0,5 bis 10 Gew.-% Al  
30 und/oder In enthält.
5. Schichtsystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
die Schicht aus ZnO eine Dicke von wenigstens 3 nm aufweist.
- 35 6. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass zwischen der Schicht aus ZnO und der Deck-  
schicht als Teilschicht der dielektrischen oberen Entspiege-

6. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Schicht aus ZnO und der Deckschicht als Teilschicht der dielektrischen oberen Entspiegelungsschicht eine Schicht aus  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SiO}_2$  angeordnet ist.
7. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht aus  $\text{ZnO:Al/TiO}_2$ ,  $\text{ZnO:Al/Ti}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{O}_r$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_r$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{Ti}$  oder  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$  besteht.
8. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch den Schichtaufbau  
 $\text{Glas-SnO}_2\text{-ZnO:Al-Ag-TiAl(TiH}_x\text{)-ZnOAl-SnO}_2\text{-Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_r$ .

Saint-Gobain Glass  
Deutschland GmbH  
Aachen

Dr. Bi  
31.07.2002

5

### Zusammenfassung

Ein biegbares und vorspannbares Low-E-Schichtsystem für Glas-  
scheiben mit Silber als Funktionsschicht umfasst eine oberhalb  
der Silberschicht angeordnete Opfermetallschicht aus Ti oder  
10 einer Legierung aus Ti und Zn und/oder Al, dielektrische Ent-  
spiegelungsschichten und eine oxidische, nitridische oder oxi-  
nitridische Deckschicht. Die Opfermetallschicht enthält che-  
misch gebundenen Wasserstoff. An die Opfermetallschicht  
schließt sich eine Schicht aus gegebenenfalls mit Al und/oder  
15 In dotiertem ZnO an. Die Deckschicht besteht aus einer Titan-  
verbindung. Schichtsysteme mit diesem Aufbau sind lassen sich  
auf verhältnismäßig wirtschaftliche Weise herstellen und wei-  
sen eine hohe Härte und hohe chemische Beständigkeit auf. Ihre  
Farbparameter sind auch bei einer Wärmebehandlung bei hohen  
20 Temperaturen gut reproduzierbar.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**